廃棄物処理基準等専門委員会	資料４
平成２３年５月１７日	参考２－１

パージトラップ法による廃棄物中 1,4-ジオキサン検定方法(案)

1 試薬

(1) 水

日本工業規格K0557 に規定するA3又はA4のもの(注1)

(2) メタノール

日本工業規格K8891 に定めるもの

(3) 1,4-ジオキサン

日本工業規格K8461 に定めるもの

(4) 1,4-ジオキサン標準原液(1 g/L)

1,4-ジオキサン標準物質 100 mg を全量フラスコ 100 ml に採り、メタノールを標線まで加えたもの(注2)(注4)

(5) 1,4-ジオキサン標準液(100 mg／L)

1,4-ジオキサン標準原液 10 ml を全量フラスコ 100 ml に採り、メタノールを標線まで加えたもの(注2)

(6) サロゲート原液(1g／L)

1,4-ジオキサン―d8標準品 100 mg を全量フラスコ 100 ml に採り、メタノールを標線まで加えたもの(注2)(注4)

(7) サロゲート溶液(100 mg／L)

サロゲート原液 10 ml を全量フラスコ 100 ml に採り、水を標線まで加えたもの(注3)

(注1) 1,4―ジオキサンを含まないことを確認しておく。

(注2) 暗所－20 ℃以下で保存する。

(注3) 暗所 4 ℃で保存し保存期間は1ヶ月とする。

(注4) 市販のものを用いてもよい。この場合、暗所－20 ℃以下で保存する。

2 器具及び装置

(1) 試料容器

40～250 ml のガラス製容器でねじ蓋付のもの(あらかじめメタノールと規格 K0557 に規定するA3又はA4の水で洗浄した後、105±2 ℃で約3時間加熱し、デシケーター中で放冷する。放冷後、キャップを堅く締め、汚染のない場所に保管する。ねじ蓋は四ふっ化エテン樹脂フィルム又は同等の品質のもので内貼り(注5)したものを用いる。)

(2) パージトラップ装置(注6)(注7)

(a) パージ容器

0.5～25 ml の試料を注入できるガラス容器又はそれに試料導入部をもつもの
(あらかじめメタノールと規格 K0557 に規定するA3又はA4のもので洗浄した後、105±2 ℃で約3時間加熱し、デシケーター中で放冷する。)

(b) パージ容器恒温装置

パージ容器を 20～40 ℃の一定温度に保持できるもの

(c) トラップ用管

内径 0.5～5 mm、長さ 50～300 mm の石英ガラス管、ステンレス鋼製管又は内面を不活性処理したステンレス鋼製のもの

(d) トラップ管充てん剤

2,6－ジフェニル―1,4－ジフェノキシドポリマー(粒径 177～250μm 又は 250～500 μm) 又はこ

れらと同等の性能を持つもの(注8)を含むもの

(e) トラップ管

トラップ管充てん剤をトラップ用管に充てんしたもの(使用に先立ってヘリウムを毎分 20～40 ml で流しながら、トラップ管の再生温度で 30～60 分間加熱する(注9)。)

(f) トラップ管加熱装置

パージ時にトラップ管を 20～40 ℃に保ち、さらにトラップ管に捕集した 1,4-ジオキサンの加熱脱着のために1分間以内に約 180～280 ℃まで加熱でき、約4分間以上脱着温度を保つことができるもの

(g) パージガス

ヘリウム(純度 99.9999 vol%以上)又は窒素(規格 K1107 に規定する高純度窒素1級)(注 10)であって、流量を毎分 20～60 ml の範囲で一定に調節したもの

(h) 冷却凝縮装置(注 11)

内径 0.32～0.53 mm の石英ガラス管又はキャピラリーカラムで、凝縮時に－30℃以下に冷却ができ、かつ、脱着時には1分間以内にカラム槽の温度まで又は 200 ℃程度に加熱できるもの

(3) ガスクロマトグラフ質量分析計

(a) ガスクロマトグラフ

(ア) キャピラリーカラム(注 12)

内径 0.2～0.32 mm、長さ 25～120 m の溶融シリカ製、石英ガラス製、硬質ガラス製又は内面を不活性処理したステンレス鋼製のものであって、内面にフェニルメチルポリシロキサン又はジメチルポリシロキサンを 0.1～3 μm の厚さで被覆したもの又はこれと同等の分離性能を有するもの

(イ) キャリアガス

ヘリウム(純度 99.9999 vol%以上)(注 10)であって、線速度を毎秒 20～40 cm としたもの

(ウ) カラム槽昇温プログラム

35～230 ℃で 0.5 ℃以内の温度調節の精度があり、昇温が可能なもの(例えば、40 ℃に約 1 分間保ち、毎分 2～10 ℃で 230 ℃まで昇温を行うことができるもの)

(エ) インターフェース部

温度を 150～280 ℃に保つことができるもの

(b) 質量分析計

(ア) 検出器

電子衝撃イオン化(EI 法)が可能で、選択イオン検出法又はこれと同等の分析性能を有する方法でクロマトグラム測定が可能なもの

(イ) イオン源

温度を 150～250 ℃に保つことができるもの

(注５) 四ふっ化エテン樹脂フィルムは厚さ 50 μm 程度のものを使用する。

(注６) あらかじめ装置の取扱説明書等に従って洗浄し、試験操作に支障がないことを確認する。

(注７) パージトラップ装置の最適条件は、吸着剤の種類や使用量等によって異なるので、十分な回収が得られる条件をあらかじめ求めておく。パージ条件はトラップ管の破過容量を超えないよう注意する。

(注８) ２，６―ジフェニル―１，４-ジフェノキシドポリマーは、TenaxGC や TenaxTA 等の名称で市販されている。

(注９) トラップ管は、このほかに試料の測定毎に、再生温度（約 180～280 ℃）でヘリウムの流量を毎分 20～40 ml として、10 分間程度通気する。

(注 10) パージガスやキャリアガスから対象とする物質が検出された場合は、モレキュラーシーブ、活性炭、シリカゲル等を充てんした精製管で精製する必要がある。

(注 11) クライオフォーカス装置ともいう。検出ピークを鋭くするためにトラップ管の後段に位置し、トラップ管で加熱脱着した 1,4-ジオキサンの吸着帯を狭める装置である。

（注 12）　用いるカラムとしては、この他に内径 0.53 ㎜ 以上（例えば、内径が 0.53～0.75 ㎜、長さ 30～120 m）のものも使用できる。

3　試料の採取、及び検液の作成

別表1により、試料の採取、及び検液の作成を行う。

4　試験操作

(1)　前処理

パージ容器に検液を取り、定量下限値を判定基準値の1/10以下とできる範囲内に水で希釈すると共に、サロゲート溶液を注入し試験溶液とする。（注 13）

(2)　空試験液の調製

試験溶液と同量の水を用いて、(1)と同様に操作して得られる液を空試験液とする（注 14）（注 15）

(4)　添加回収試験液の調製

前処理で用いた検液と同量の水に所定量の 1,4-ジオキサン標準液を加えて十分混合後、(1)に従って操作を行い、得られた試験溶液を添加回収試験液とする。（注 16）

(5)　分析

(a)　パージ容器をパージ容器恒温装置に入れ、試料の温度を一定にする。トラップ管の温度が室温程度であることを確認して、パージガスを一定量通気して対象物質を気相中に移動させてトラップ管に捕集する。

(b)　トラップ管を加熱し対象物質を脱着させ、冷却凝縮装置に吸着（注 17）させる。次に、冷却凝縮装置を加熱（注 17）し、対象物質をガスクロマトグラフ質量分析計に導入する。

(c)　ガスクロマトグラフ質量分析では、あらかじめ設定した特有の質量数について選択イオン検出法又はこれと同様の方法によって測定を行い、そのクロマトグラムを記録する。

(d)　表に掲げる質量数を用い、モニターする。（注 18）

表1　質量数

物質名	定量用質量数（確認用質量数）
1,4-ジオキサン	88（58）
1,4-ジオキサン－d8	96（64）

(e)　空試験液、ガスクロマトグラフ質量分析用試料及び添加回収試験液（注 15）を注入して測定を行い、あらかじめ5により作成した検量線を用いて検出量を求め、次式により試料中の濃度を算出する。（注 19）

試料濃度（mg／L）＝（検出量（mg）－空試験液の検出量（mg））／検液量（L）

$$\text{有機性汚泥含有量(mg／kg)} = \frac{\text{(試料濃度(mg／L)} \times \text{検液量(L)／抽出液分取量(L))} \times \text{抽出量(L)}}{\text{試料量(kg)}}$$

なお、一定時間ごとに検量線の中間濃度の標準液を測定し、期待値の 20％以内の変動であることを確認する。もし、20％を超えていれば、ガスクロマトグラフ質量分析計を再調整後、検量線を作成し直して測定を行う。

（注 13） 夾雑物質の影響を軽減するため、希釈倍率は高い方が望ましい。
また、分析が検量線の範囲内で行えるように、希釈倍率を高く設定して分析を行い、予め濃度を予測する、定量分析事前スクリーニングの実施を推奨する。

（注 14） 装置によっては、パージ容器の代わりにバイアルを用いる。測定用試料をバイアル中で調製した場合は、バイアルをパージトラップ装置にセットし、パージトラップ装置の取扱説明書等に従って操作し、測定用試料の一部又は全量をパージ容器に移し入れる。

（注 15） 空試験値については可能な限り低減化を図る。

（注 16） 試料中の対象物質濃度や試験操作条件に応じて適切な濃度を決める。
実試料を分析する前に添加回収試験を行い、1,4-ジオキサンの回収率が 70～120%であることを確認する。

（注 17） 冷却凝縮装置を使用しない場合は、この操作は省略できる。

（注 18） 特有の質量数はイオン強度が大きく、実試料で妨害のないものを設定する。ここで示した例を参考に、最適な質量数を２つ選定し、強度の大きいものを定量用、他方を確認用とする。

（注 19） 選択イオン検出法では、対象物質（サロゲート物質）の定量イオン及び確認イオンのピークが、予想保持時間の±５秒以内に出現し、定量イオンと確認イオンのピーク強度比が予想値と±20%以内で一致した場合、物質が存在しているとみなす（最終試料液の濃縮等により、マススペクトルが測定できる場合は、マススペクトルによる確認が望ましい。）。スキャンニング法では、対象物質（サロゲート物質）のピークが、予想保持時間の±５秒以内に出現し、マススペクトルが標準物質のスペクトルと一致した場合、物質が存在しているとみなす。
海洋投入拡散型排出を行う有機性汚泥は、試料濃度(mg/L)を、さらに検液作成手順に合わせ、()内の計算式により、有機性汚泥含有量(mg/kg)に換算する。

5 検量線の作成

1,4-ジオキサン標準液を段階的にメスフラスコに採り、それぞれにサロゲート溶液を加え、更にメタノールを加えて10 mlとする。精製水を上記4(1)の希釈液と同様に採り、これに段階的に調製した溶液を注入する。以下上記4(1)と同様に操作して、1,4-ジオキサンとサロゲート物質とのモニターイオンのピーク高さ又はピーク面積の比を求め、1,4-ジオキサン濃度との関係を求める。

備考

1 この検定方法の定量下限は、判定基準値の 1/10 以下とする。

2 この測定方法における用語の定義その他でこの測定方法に定めのない事項については、日本工業規格に定めるところによる。